

EP 03/6287



REC'D 04 AUG 2003

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 29 370.8  
**Anmeldetag:** 29. Juni 2002  
**Anmelder/Inhaber:** Covion Organic Semiconductors GmbH,  
Frankfurt am Main/DE  
**Bezeichnung:** 2,1,3-Benzothiadiazole  
**IPC:** C 07 D, C 09 K

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 30. Mai 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Weihmayr

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## Beschreibung

### 5 2,1,3-Benzothiadiazole

Organische Verbindungen werden in naher Zukunft als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, Einsatz als funktionelle Komponenten finden.

Bei den auf organischen Komponenten basierenden Organischen-Elektrolumineszenz-Vorrichtungen (allg. Beschreibung des Aufbaus vgl.

US-A-4,539,507 und US-A-5,151,629) bzw. deren Einzelbauteilen, den

Organischen-Lichtemittierenden-Dioden (OLEDs) ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die erhältlichen Auto-Radios mit "Organischem Display" der Firma Pioneer belegen. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung. Trotz allem sind hier noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln.

20

Als wesentliche Bedingungen für praktische Anwendung sind hier insbesondere eine hohe operative Lebensdauer, eine hohe Stabilität gegenüber Temperaturbelastung und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung, um mobile Applikationen zu ermöglichen, zu nennen.

5

Der allgemeine Aufbau von Organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen ist beispielsweise in US 4,539,507 und US 5,151,629 beschrieben.

Üblicherweise besteht eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung aus mehreren Schichten, die vorzugsweise mittels Vakuummethoden aufeinander aufgebracht werden. Diese Schichten sind im einzelnen eine:

1. Trägerplatte = Substrat (üblicherweise Glas oder Kunststofffolien).
2. Transparente Anode (üblicherweise Indium-Zinn-Oxid, ITO).

KD

2

3. Lochinjektions-Schicht (Hole Injection Layer = HIL): z. B. auf Basis von Kupferphthalocyanin (CuPc), leitfähigen Polymeren, wie Polyanilin (PANI), oder Polythiophen-Derivaten (wie PEDOT).
4. Lochtransport-Schicht (Hole Transport Layer = HTL): üblicherweise auf Basis von Triarylamin-Derivaten.

5

5. Emissions-Schicht (Emission Layer = EML): diese Schicht kann teilweise mit den Schichten 4 oder 6 zusammenfallen, besteht aber üblicherweise aus Fluoreszenzfarbstoffen bzw. aus mit Fluoreszenzfarbstoffen dotierten Wirtsmolekülen.

10

6. Elektronentransport-Schicht (Electron Transport Layer = ETL): größtenteils auf Basis von Aluminium-tris-8-hydroxy-chinoxalinat (AlQ<sub>3</sub>).

7. Elektroneninjektions-Schicht (Electron Injection Layer = EIL): diese Schicht kann teilweise mit der Schicht 6 zusammenfallen bzw. es wird ein kleiner Teil der Kathode speziell behandelt bzw. speziell abgeschieden.

15

8. Kathode: hier werden in der Regel Metalle, Metallkombinationen oder Metallegierungen mit niedriger Austrittsfunktion verwendet so z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg/Ag.

Diese ganze Vorrichtung wird je nach Anwendung strukturiert, kontaktiert und schließlich auch hermetisch eingeseigelt, da sich i. d. R. die Lebensdauer derartiger Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft drastisch verringert.

20

Beim Anlegen einer entsprechenden Spannung werden von der Anode aus Löcher, von der Kathode aus Elektronen in die Vorrichtung injiziert, die sich im Device treffen und einen angeregten Zustand erzeugen. Dieser kann, unter Aussendung von Licht, zerfallen. Dieses Licht wird durch die transparente Anode ausgestrahlt. In einigen Anwendungen kann es auch sinnvoll sein, die Anordnung genau umzudrehen, d. h. eine (semi-)transparente Kathode zu benutzen, wenn die Anode z. B. auf einem intransparenten Substrat (beispielsweise einem Schalt-Chip aus Silizium) aufgebracht ist.

30

verschiedenartige Kombination verschiedener einzelner OLEDs ist es nun möglich einfache segmentierte Anzeigen, angefangen von einzelnen Leuchtdioden, über vollfarbigen, großformatigen Anzeigen/Bildschirmen zu produzieren.

Bei den oben erläuterten OLED Vorrichtungen wurden bzw. werden die

EML-Funktionsmaterialien intensiv optimiert. Trotz intensiver Optimierung weisen die Kenndaten der oben beschriebenen OLED's mehrere Schwachpunkte auf, wobei sich zwei Schwachpunkte - die geringe Lebensdauer der EML-Materialien und die ungünstigen Effizienz-Helligkeits-Kurven - als besonders hinderlich bei der Umsetzung der OLED-Technologie in marktgängige Produkte erweisen:

- 1) Die realistische Lebensdauer der heute zur Verfügung stehenden OLED Materialien unter praxisnahen Bedingungen ist stark begrenzt. Die Lebensdauer (Zeit nach der die Leuchtdichte auf 50% der Anfangsleuchtdichte abgefallen ist) im Roten beträgt bei konstanter Stromdichte und einer Anfangsleuchtdichte von  $100 \text{ Cd/cm}^2$  bestenfalls einige tausend Stunden. Im Blauen werden dagegen bei einer Anfangsleuchtdichte von  $100 \text{ Cd/cm}^2$  meist nur einige hundert bis bestenfalls zwei- bis dreitausend Stunden erreicht. Diese Lebensdauern sind für praktische Anwendungen unzureichend und behindern die Markteinführung von OLED-Devices.
- 2) Aus den Effizienz - Helligkeits - Kurven üblicher Materialien geht hervor, dass die Effizienz mit steigender Helligkeit stark abnimmt. Dies bedeutet, dass die in der Praxis notwendigen großen Helligkeiten nur über eine hohe Leistungsaufnahme erreicht werden können. Große Leistungsaufnahmen setzen aber große Batterieleistungen portabler Geräte (Mobile-Phones, Lap-Tops etc.) voraus. Außerdem kann die große Leistungsaufnahme, die zum großen Teil in Wärme umgesetzt wird, zur thermischen Schädigung des Displays führen.

Die Bereitstellung von EML-Materialien mit hoher operativer Lebensdauer: technisch sinnvollen Leuchtdichten, in Verbindung mit flachen Effizienz-Helligkeit-Kurven, d.h. Materialien, die auch bei großen Helligkeiten gute Effizienzen aufweisen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß gewisse Verbindungen, die 2,1,3-Benzothiadiazol-Einheit aufweisen, hervorragende Eigenschaften bei der Verwendung als EML (als Reinstoff oder als Dotant in einer Wirtsmolekülmatrix) besitzen.

Verbindungen, die die 2,1,3-Benzothiadiazol-Einheit aufweisen sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Diese Verbindungen zeichnen sich durch folgende Eigenschaften aus:

1. Die Emissionsfarbe der erfindungsgemäßen Verbindungen kann durch Wahl eines geeigneten Substitutionsmusters über den gesamten sichtbaren Bereich, d.h. von tief blau bis tief rot, eingestellt werden, (s. Beispiele).
2. Die erfindungsgemäßen 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen führen bei Verwendung in entsprechenden Vorrichtungen zu ausgezeichneten operativen Lebensdauern, wie das Beispiel R1 und die damit durchgeführte Lebensdauerermessung exemplarisch zeigt. Selbst nach 2500 Stunden Betriebszeit ist kein signifikanter Abfall der Leuchtdichte zu beobachten. Dieses, durch die 2,1,3-Benzothiadiazol-Einheit bedingte, einmalige Verhalten läßt Lebensdauern von  $>> 10.000$  Stunden erwarten.
3. Die erfindungsgemäßen 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen, eingesetzt als EML-Material in Elektrolumineszenz-Vorrichtungen, führen in diesen zu hohen Effizienzen, insbesondere auch bei den technisch erwünschten hohen Stromdichten. Damit werden auch bei hohen Stromdichten sehr gute Effizienzen ermöglicht.
4. Die erfindungsgemäßen 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen gut reproduzierbar in verhältnismäßig hoher Reinheit darstellbar und weisen keine Chargenschwankungen auf.
5. Die erfindungsgemäßen 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen zeichnen sich durch eine hohe Temperaturstabilität aus. Durch die Wahl

6. Die erfindungsgemäßen 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen weisen eine exzellente Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf. Damit sind diese Materialien auch aus Lösung durch Beschichtungs- oder Drucktechniken verarbeitbar. In einer bevorzugten Ausführungsform lassen auch Lösungen zusammen mit einer oder mehreren anderen Verbindungen, die sowohl niedermolekular als auch höher- bzw. hochmolekular sein können, verarbeiten. Auch bei der üblichen Verarbeitung durch Verdampfen ist diese Eigenschaft von Vorteil, da so das Reinigen der Anlagen bzw. der eingesetzten Schattenmasken erheblich erleichtert wird.

Zusätzlich zu den sehr guten Eigenschaften als EML wurde außerdem überraschend gefunden, daß gewisse 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltende Verbindungen hervorragende Eigenschaften bei der Verwendung als ETL, als HBL (Hole Blocking Layer = HBL), bzw. als Wirtsmaterial in der EML, und besonders als Wirtsmaterial in neuartigen Phosphoreszenz-OLED Vorrichtungen, aufweisen. Die Verwendung dieser Verbindungen in Phosphoreszenz-Organischen Elektrolumineszenz-Vorrichtungen (allg. Aufbau und Funktionsweise siehe: M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Applied Physics Letters, 1999, 75, 4-6) ist deshalb ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Den Stand der Technik in Bezug auf ETL-Materialien betrachtend fällt auf, daß in allen Vorrichtungen als ETL praktisch ausschließlich  $\text{AlQ}_3$  Verwendung findet. Diese Verbindung wird auch, wie oben erwähnt, vielfach auch zusätzlich als Wirt-Material für die EML verwendet. Es wurde zwar schon vielfach versucht, diese Verbindung durch andere Substanzen zu ersetzen, dies ist aber bis dato nicht geglückt.  $\text{AlQ}_3$  stellt bis lang immer noch den besten Kompromiß für die verschiedenartigen Anforderungen dar. So weist die Verbindung neben einer hohen thermischen Stabilität (Glastemperatur  $T_g \sim 190^\circ\text{C}$ ), eine offensichtlich brauchbare Bandlage und eine vertretbare Fluoreszenz-Quanteneffizienz im Feststoff (ca. 40%) auf. Negativ ist jedoch die Eigenfarbe (Absorption: gelb) der Verbindung, die gerade bei blauen

OLEDs die Fluoreszenzabsorption und Reemission zu Farbverschiebungen führen kann. Dies ist erst recht nachteilig bei dem oben erwähnten Device Aufbau, bei dem das Licht durch die Kathode, d. h. auch durch die ETL, ausgesendet wird. Hier sind blaue OLEDs nur mit starken Effizienz- bzw. Farbortseinbußen darstellbar. Auch die Verwendbarkeit von  $\text{AlQ}_3$  in den neuartigen phosphoreszierenden OLEDs ist noch keineswegs abschließend geklärt.

Weiterer Nachteil des Einsatzes von  $\text{AlQ}_3$  ist die inzwischen literaturbekannte Instabilität gegenüber Löchern [vgl. z. B. Z. Popovic et al., Proceedings of SPIE, 1999, 3797, 310-315], was bei einem langzeitigen Einsatz immer zu Problemen im Device führen kann.

Ein entscheidender praktischer Nachteil von  $\text{AlQ}_3$  ist die starke Hygroskopie der Verbindung.  $\text{AlQ}_3$ , welches unter normalen Bedingungen synthetisiert und aufbewahrt wird, enthält neben den Hydroxychinolin-Liganden immer noch ein Molekül Wasser pro Komplex-Molekül [vgl. z. B.: H. Schmidbauer et al., Z. Naturforsch. 1991, 46b, 901-911]. Dieses ist extrem schwer zu entfernen. Für die Verwendung in OLEDs muß  $\text{AlQ}_3$  deshalb in komplizierten, mehrstufigen Sublimations-Verfahren aufwendig gereinigt, und im Anschluß daran unter Wasserausschluß in einer Schutzgasatmosphäre gelagert und gehandhabt werden. Weiterhin wurden große Schwankungen in der Qualität einzelner  $\text{AlQ}_3$  Chargen, sowie eine schlechte Lagerstabilität festgestellt (S. Karg, E-MRS Konferenz 30.5.00-2.6.00 Straßburg)

Für die neuartigen Phosphoreszenz-OLEDs wird zum einen ebenfalls  $\text{AlQ}_3$  als ETL verwendet, zum anderen ist die Frage nach dem Wirtsmaterial für den eigentlichen Triplett-Emitter noch überhaupt nicht geklärt. Bis dato wurde nur die Verwendung von wenigen Materialien (4,4'-Biscarbazolyl-biphenyl, Poly-vinyl-carbazol, und ein Triazol-Derivat) berichtet. Gerade die operativen Lebensdauern sind allerdings noch stark optimierungsbedürftig.

Die erfindungsgemäßen 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen, die als ETL, als HBL, bzw. als Wirtsmaterial in der EML verwendet werden können, zeichnen sich, v. a. gegenüber  $\text{AlQ}_3$  und den wenigen bis dato bekannten Wirtsmaterialien für Phosphoreszenz-OLEDs durch folgende Eigenschaften aus:

7 Sie sind farblos, bzw. nahezu farblos; dies bedeutet, daß die VIS-Absorption im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 700 nm vernachlässigbar gering ist. In erfindungsgemäßen Elektrolumineszenz-Vorrichtungen führt dies zu einer besseren Farbreinheit sowie höherer Effizienz. Dies hat den Vorteil, daß Sie vor allem bei blauen OLEDs zu keiner Farbverschiebung bzw. Effizienzniedrigung führen. Ein weiterer Vorteil ist natürlich ihre Verwendung als Wirts- oder ETL-Material gerade in invertierten (vgl. oben) Device-Geometrien.

5

Die erfindungsgemäßen 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen - eingesetzt als Wirts- oder ETL-Material in den erfindungsgemäßen Elektrolumineszenz-Vorrichtungen - führen in diesen zu hohen Effizienzen, die insbesondere unabhängig von den verwendeten Stromdichten sind. Damit werden auch bei hohen Stromdichten sehr gute Effizienzen ermöglicht.

10

Die erfindungsgemäßen 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen zeichnen sich durch eine hohe Oxidationsstabilität aus. Dies kann bei Verwendung in entsprechenden erfindungsgemäßen Vorrichtungen zu einer teuflichen Erhöhung der operativen Lebensdauer führen. Weiterhin vereinfacht sich die Herstellung dieser Vorrichtungen.

15

Die erfindungsgemäßen 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen weisen keine erkennbare Hygroskopie auf, sowie eine hohe Stabilität gegenüber Luftsauerstoff auf. Lagerung für mehrere Tage bzw. Wochen unter Zutritt von Luft und Wasserdampf führt zu keinen Veränderungen der Substanzen. Die Lagerung von Wasser an die Verbindungen kann nicht nachgewiesen werden. Dies hat natürlich den Vorteil, daß die Substanzen unter einfacheren Bedingungen gereinigt, transportiert, gelagert und für den Einsatz vorbereitet werden können. Das Verwenden muß - im Gegensatz zu den Operationen beim Q<sub>3</sub> - nicht durchgehend unter Schutzgas stattfinden.

25

ben sind sie, wie oben bei der Verwendung als EML-Materialien beschrieben, duzierbar in guten Ausbeuten darstellbar, temperaturstabil und gut in ischen Lösungsmitteln löslich.

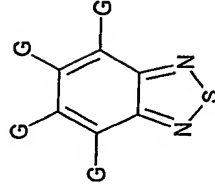
30

8

Die Verwendung von molekular definierten, einheitlichen, niedermolekularen (Molmasse < 5000 g / mol) 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen in OLED-Vorrichtungen ist neu.

5

Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen, die mindestens eine Struktureinheit der Formel (I) enthalten,



Formel (I)

10

dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe G Wasserstoff, Fluor und/oder einem organischen Rest entspricht, die Verbindungen der idealisierten Punktgruppe S<sub>6h</sub>, C<sub>6h</sub>, C<sub>3h</sub>, C<sub>2h</sub>, D<sub>6h</sub> oder D<sub>3h</sub> mit n= 2,3,4,5 oder 6 angehören, die Molekülmassen im Bereich von 450 g/mol bis 5000 g/mol liegen, die Schmelzpunkte oberhalb einer Temperatur von 190°C liegen und mit der Maßgabe, dass kein Makrocyclus enthalten ist.

15

Punktgruppe wird hier als ein Begriff der Gruppentheorie verwendet, wie z.B. beschrieben in: F. A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory, 3. Auflage, New York, Wiley, 1990.

20

Als Makrocyclus wird verstanden ein Ring mit mehr als acht Ringatomen (J.-M. Lehn, Dietrich, Viont, Makrocyclic Compounds Chemistry, Weinheim, VCH Verlag, 1992 und Tetrahedron 1995, 51, 9241-9284, 9767-9822).

25

Die erfindungsgemäßen 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen eignen sich in hervorragender Weise zur Verwendung als Elektrolumineszenzmaterialien. Ebenso können sie als Dotierstoffe in eine Vielzahl von Wirtsmaterialien eingesetzt werden.

Entsprechende OLED-Vorrichtungen, welche die erfindungsgemäßen 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen enthalten, besitzen neben einer langen Lebensdauer eine hohe EL-Effizienz.

5 Voraussetzung hierfür sind die oben beschriebenen Eigenschaften bezüglich der Symmetrie. Die 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen müssen mindestens eine Drehachse der Zähligkeit 2 oder höher aufweisen, denn in diesen Fällen ist die Fluoreszenzquantenausbeute und damit die

10 Elektrolumineszenzquantenausbeute besonders groß und im allgemeinen deutlich größer als bei unsymmetrischeren Verbindungen der Punktgruppen  $C_1$  und  $C_s$ .

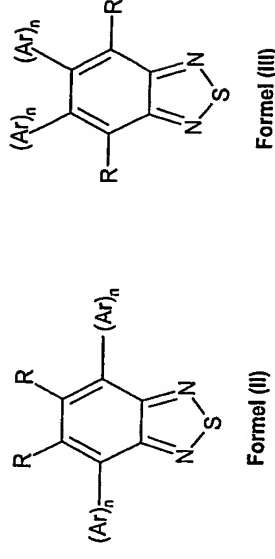
Eine weitere notwendige Voraussetzung die geeignete OLED-Materialien erfüllen müssen, insbesondere wenn über Vakuumverdampfung oder Verdampfung im Trärgasstrom aufgebracht werden, ist eine Molmasse im Bereich von 450 g/mol bis 5000 g/mol. Bei einer Unterschreitung der o.g. Molmasse ist der Dampfdruck bereits bei kleinen Temperaturen so groß, daß die Vakuumanlagen massiv verunreinigt werden. Andererseits zeigt die Erfahrung, daß beim Überschreiten der oberen Molmassengrenze eine zersetzungsfreie Verdampfung nicht mehr möglich ist.

20 Eng verknüpft mit der Molmasse sind die Schmelzpunkte der Verbindungen. Diese müssen etwa oberhalb von 190°C liegen, da nur dann eine ausreichend langsame und gleichmäßige Verdampfung gewährleistet ist und nur diese zu homogenem, glasartigen Filmen führt. Glasartige Filme sind jedoch eine unabdingbare Voraussetzung für funktionierende OLED's. Der Schmelzpunkt einer Verbindung ist gegeben durch die Temperatur, bei der der Phasenübergang vom festen in den flüssigen Zustand stattfindet.

25 Zusätzlich ist eine ausreichend hohe Glasübergangstemperatur - im Bereich von größer 100°C - notwendige Voraussetzung für langzeitstabile OLED's. Die Erfahrung zeigt, daß die Glasübergangstemperatur bei geeigneten organischen Materialien typischerweise mindestens 60°-90°C unter dem Schmelzpunkt liegt, so daß auch in Bezug auf diese Eigenschaft ein Schmelzpunkt von 190°C eine Untergrenze darstellt.

Daneben dürfen die 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen keine makrocyclische Struktur besitzen, da sie sonst das während der Synthese verwendete Palladium effizient komplexieren, und damit den Kupplungskatalysator desaktivieren. Außerdem lassen sich diese Komplexverbindungen nur schwer quantitativ vom Produkt abtrennen, so daß eine Reinigung der entsprechenden Verbindungen nicht mehr sinnvoll möglich ist.

Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls Verbindungen der Formel (II) und (III),



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

R ist gleich bei jedem Auftreten H, F, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, oder -CONR<sup>2</sup> - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;

Ar ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten einer Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 3 bis 30 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei

mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

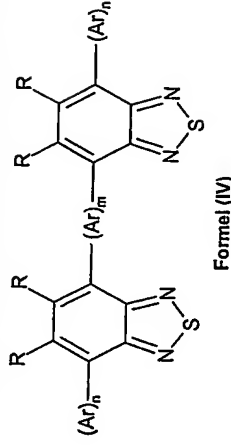
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

n ist gleich 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 6, besonders bevorzugt 1, 2 oder 3.

Je nach Wahl der Substituenten Ar kann das Eigenschaftsprofil der oben genannten Verbindungen der Formel (II) bzw. (III) bezüglich des für OLED-Anwendungen benötigten Eigenschaftsprofils maßgeschneidert werden. So gelingt es z.B. durch die geeignete Wahl des Substituenten Ar die Emissionsfarbe über den gesamten sichtbaren Bereich von tiefrot bis tiefblau gezielt einzustellen (siehe Beispiele).

5

Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls Verbindungen der Formel (IV),



wobei die Symbole und Indizes R, Ar, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und n die oben genannte Bedeutung haben und m die folgende Bedeutung hat:

m ist gleich 0 bis 4, bevorzugt 1 oder 2;

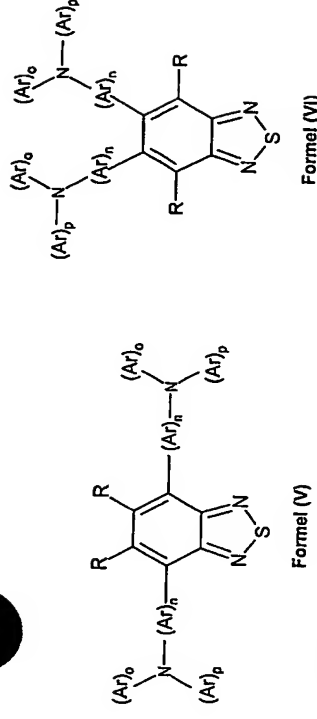
Eine repetitive Verkettung konjugativ isolierter, emittierender Teileinheiten, die unter anderem durch eine mehrfache Wiederholung von 2,1,3-Benzothiadiazol-Einheiten und aromatischen Resten Ar erreicht wird - Verbindungen der Formel (IV) -, führt zu Materialien mit entsprechend kurzer Emissionswellenlänge (blaue Emissionsfarbe) gepaart mit einer hohen Molekülmasse, die die oben genannten positiven Eigenschaften bezüglich der Verdampfung und des Glasübergangspunktes gewährleisten.

20

Eine balancierte Ladungsträgerinjektion (Loch- bzw. Elektroneninjektion) in die Emissionsschicht und ein balancierter Ladungsträgertransport in der Emissionsschicht sind Grundvoraussetzung für effiziente OLEDs mit hoher Lebensdauer. Da die 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen, wie oben dargelegt, gute Elektronenleiter sind, kann es sich im speziellen Einzelfall als günstig erweisen gezielt lochleitende Einheiten, z.B. Triarylamin-Einheiten, wie dies in Verbindungen der Formeln (V) und (VI) gezeigt ist, in das Emittiermaterial der EML einzubauen.

Dementsprechend sind Verbindungen der Formel (V) und (VI) ebenfalls Gegenstand der Erfindung:

30



wobei die Symbole und Indizes R, Ar, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und n die oben genannte Bedeutung und o und p die folgende Bedeutung haben:

o ist gleich 1 bis 3, bevorzugt 1;

p ist gleich 1 bis 3, bevorzugt 1.

5

Erfindungsgemäße 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltende Verbindungen der Formel (V) und (VI) aber auch (VII), (VIII) und (IX), (X) und (XI) (siehe unten), die sich durch eine starke Verdünnung der 2,1,3-Benzothiadiazoleinheit und der angeknüpften Aromaten/Heteroaromaten auszeichnen, besitzen ein tiefliegendes HOMO (< 5.5 eV relativ zum Vakuumniveau) und damit eine ausgeprägte Oxidationsstabilität.

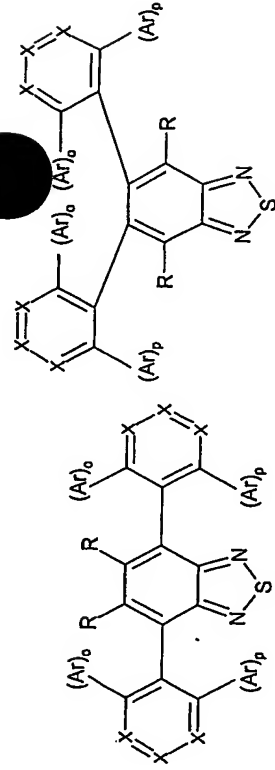
10

Dementsprechend eignen sie sich besonders zur Verwendung als ETL, als HBL, aber auch als Wirtsmaterial in der EML. Bei geeigneter Wahl der aromatischen / heteroaromatischen Reste Ar sind sie außerdem in der Lage durch Elektron-Loch-Rekombination Triplettzustände zu generieren, die dann auf eindotierte Phosphoreszenz-Emitter effizient übertragen werden können. Diese Eigenschaft ist besonders bei der Verwendung der Verbindungen der Formel (VII) und (VIII) Wirtsmaterial in neuartigen Phosphoreszenz-OLED vorteilhaft.

15

Gegenstand der Erfindung sind außerdem Verbindungen der Formel (VII) und (VIII):

20



Formel (VII)

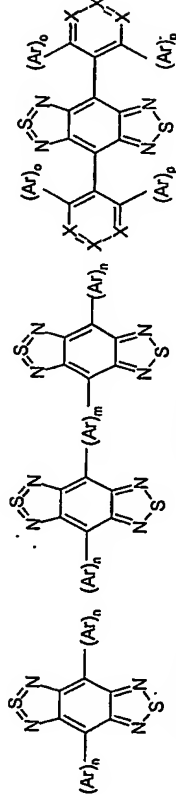
wobei die Symbole und Indizes  $R$ ,  $Ar$ ,  $R^1$  und  $R^2$  die oben genannte Bedeutung haben und  $X$ ,  $o$  und  $p$  die folgende Bedeutung hat:

$X$  ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten  $C(Ar)$ ,  $CR$  oder  $N$ ;

$o$  ist gleich 1 bis 3, bevorzugt 1;

$p$  ist gleich 1 bis 3, bevorzugt 1.

Gegenstand der Erfindung sind außerdem Verbindungen der Formel (IX), (X) und (XI):



Formel (IX)

Formel (X)

Formel (XI)

wobei die Symbole und Indizes  $X$ ,  $R$ ,  $Ar$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $m$ ,  $n$ ,  $o$  und  $p$  die oben genannte Bedeutung haben.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (I) bis (XI) sind dadurch gekennzeichnet, daß die Aryl- oder Heteroarylgruppe  $Ar$  3 bis 24 C-Atome, besonders bevorzugt 3 bis 14 C-Atome, besitzt.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (I) bis (XI) sind dadurch gekennzeichnet, daß der Rest  $Ar$  für Benzol, Toluol, Xylol, Fluorbenzol, Difluorbenzol, Biphenyl, 1,2- bzw. 1,3- bzw. 1,4-Terphenyl, Tetraphenyl, Naphthyl, Fluoren, 9,9'-Spirobifluoren, Phenanthren, Anthracen, 1,3,5-Triphenylbenzol, Pyren, Perylen, Chrysen, Triptycen, [2,2]Paracyclophan, Pyridin, Pyridazin, 4,5-Benzo-pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin,

1,3,5-Triphenylbenzol, Indol, 1,2,5- bzw. 1,3,4-Oxadiazol, 2,2'- bzw. 4,4'-Bipyridyl, Chinolin, Carbazol, 5,10H-Dihydro-phenazin, 10H-Phenoxazin, Phenothiazin, Xanthen, 9-Acridin, Furan, Benzofuran, Thiophen oder Benzothiophen steht.

Auch wenn die obigen Ausführungen hauptsächlich einen Einsatz der erfindungsgemäßen 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen in OLED Vorrichtungen beschreiben, sei darauf hingewiesen, daß diese Verbindungen ebenfalls sehr gut in folgenden Vorrichtungen Verwendung finden können:

1. Verwendung als Elektronentransportmaterial in der Elektrophotographie.

2. Verwendung in photovoltaischen Vorrichtungen, wie organischen

Photodetektoren oder organischen Solarzellen, als Elektronenakzeptor- bzw. transportmaterial.

3. Verwendung in organischen integrierten Schaltungen (O-ICs).

4. Verwendung in organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs).

5. Verwendung in organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs = Organic Thin Film Transistor).

6. Verwendung in weiteren - oben zum Teil genannten - Applikationen, wie Organischen-Feststofflasern.

Diese sind ebenfalls Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

Um als Funktionsmaterial Verwendung zu finden, werden die erfindungsgemäßen 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen, im allgemeinen nach bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden, wie Vakuumverdampfung, Verdampfen im Trägergasstrom, oder auch aus Lösung durch Spincoaten oder mit verschiedenen Druckverfahren (z. B. Tintenstrahldrucken, off-set-Drucken, etc.), in Form eines Films auf ein Substrat aufgebracht.

Im Folgenden sind einige Beispiele für die erfindungsgemäßen

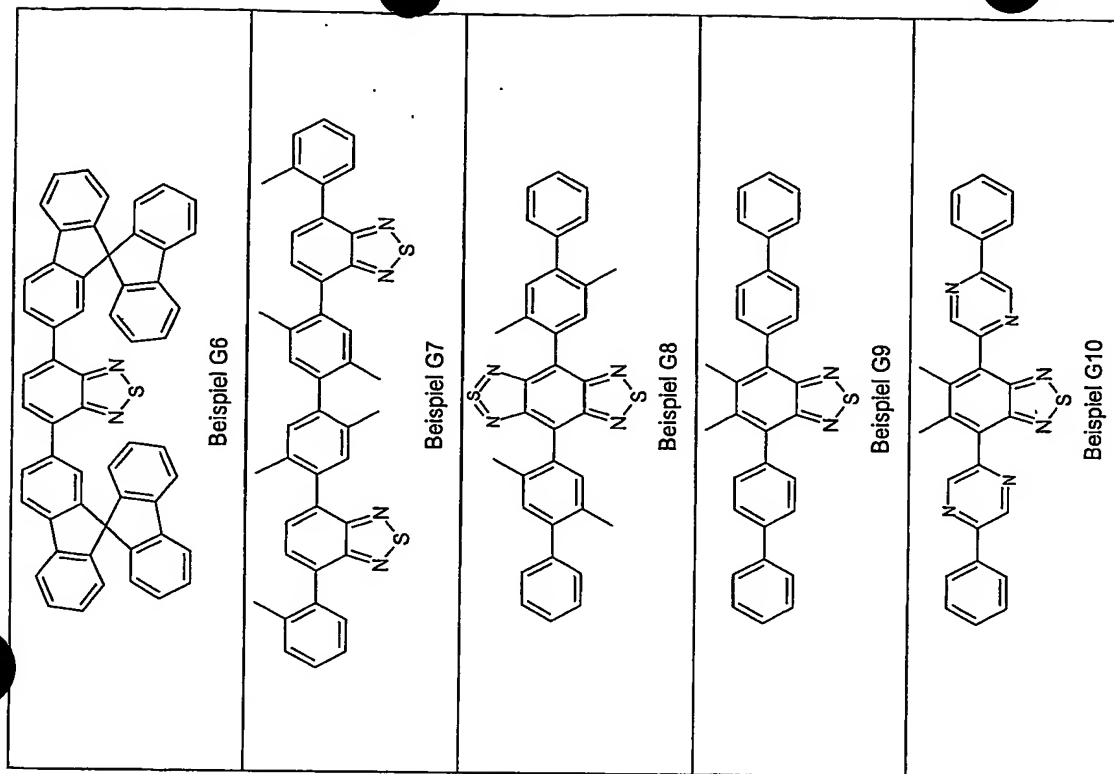
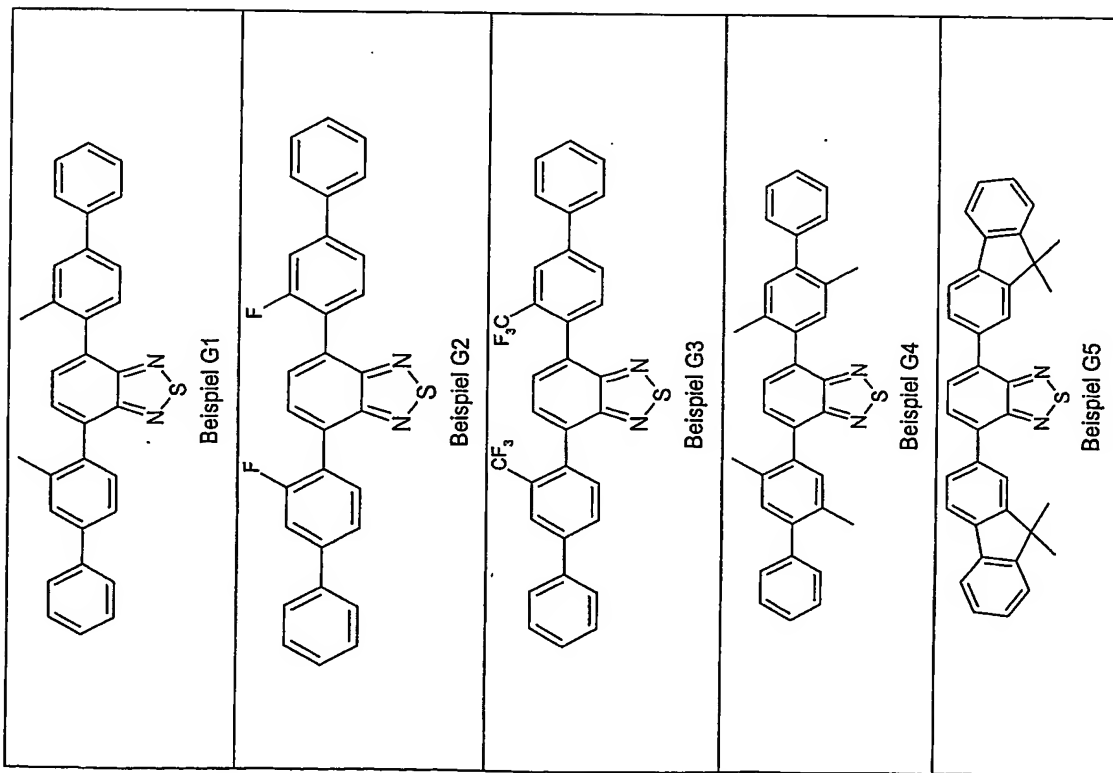
2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen gegeben:

- Beispiele für orange bis rote emittierende 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltende Verbindungen:

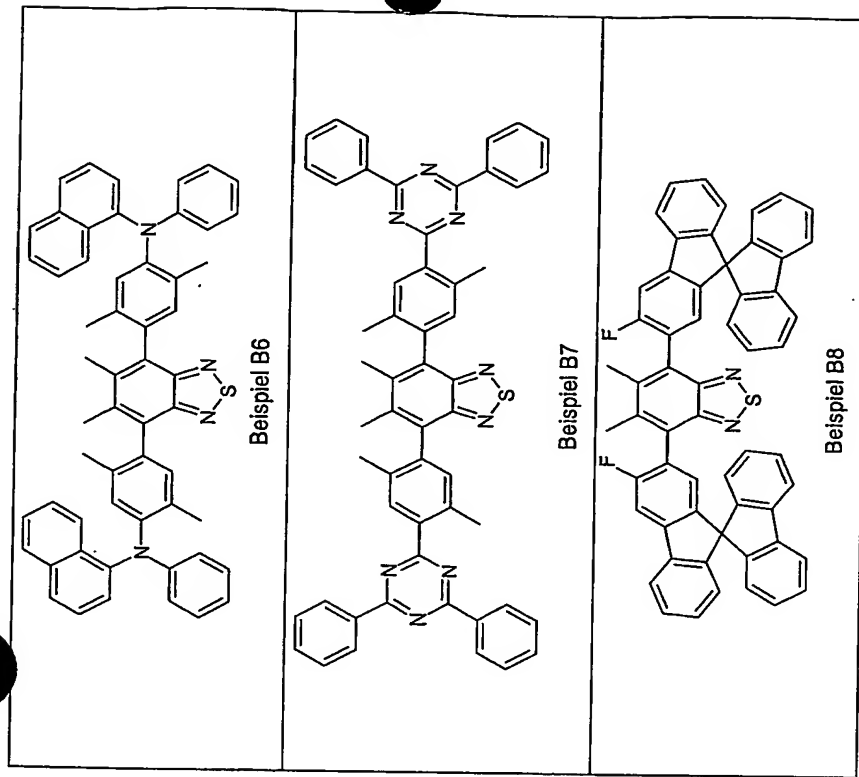
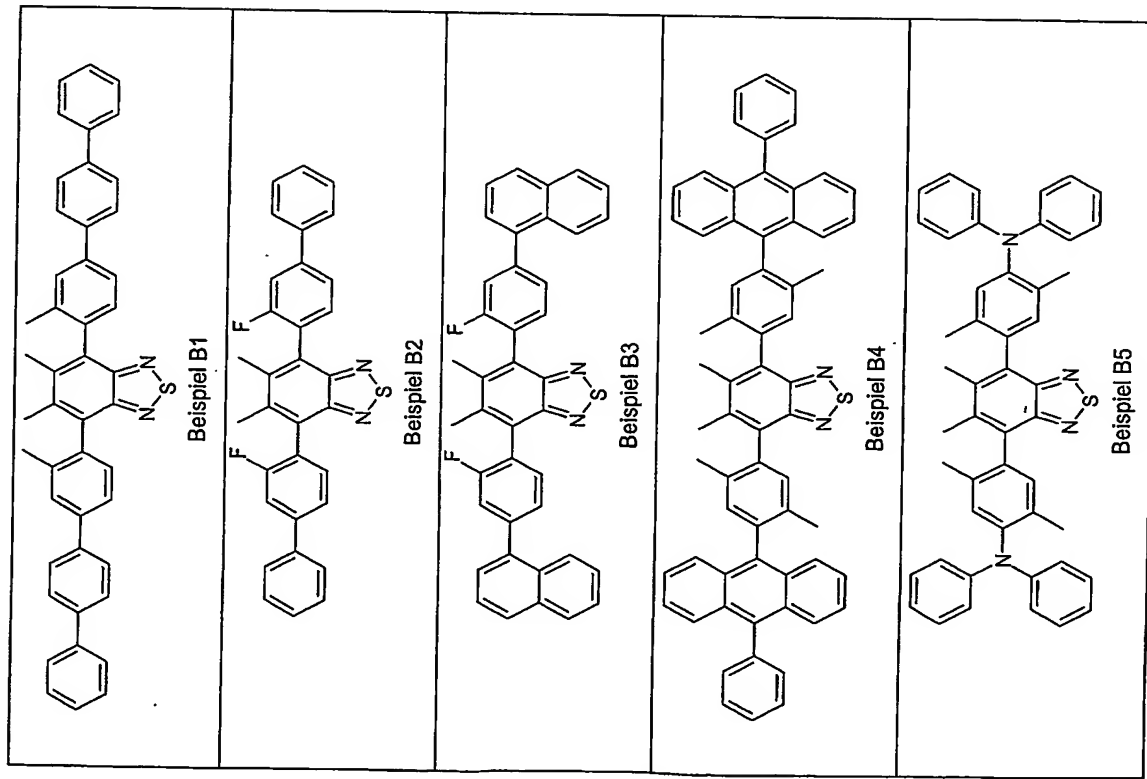




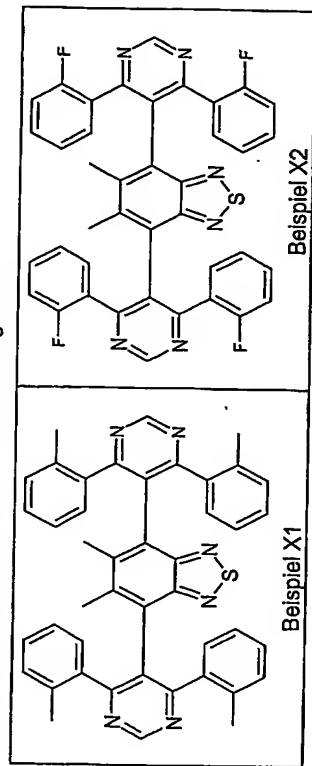
Beispiele für grün bis gelb emittierende 2,1,3-Benzothiadiazolehaltende Verbindungen:

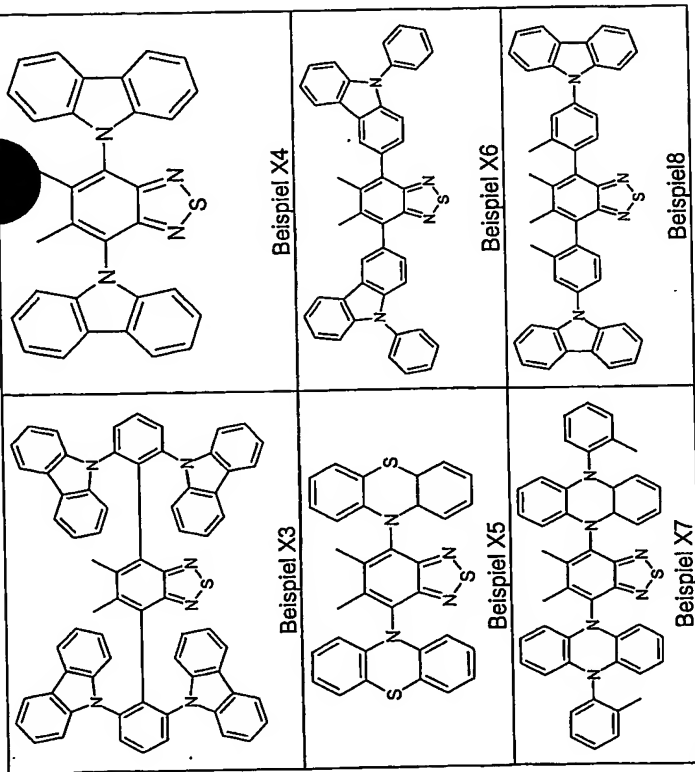


- Beispiele für dunkelblau bis cyan emittierende 2,1,3-Benzoxadiazol enthaltende Verbindungen:



- Beispiele für 2,1,3-Benzoxadiazol enthaltende Verbindungen, die als ETL, HBL und als Wirtsmaterial in der EML Verwendung finden:





Die 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen wurden nach gängigen, dem Fachmann geläufigen Methoden, insbesondere unter Verwendung Palladium-katalysierter C-C (z.B. Suzuki-Kupplung) bzw. C-N-Kupplungsreaktionen (Hartwig-Buchwald-Kupplung), ausgehend von bromierten 2,1,3-Benzothiadiazolen und Arylboronsäuren bzw. Arylaminen dargestellt.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie darauf beschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Derivate herstellen.

#### 1. Synthese von 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltenden Verbindungen

Die nachfolgenden Synthesen wurden - sofern nicht anders angegeben - unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Edukte wurden von ALDRICH [2,1,3-Benzothiadiazol, N-Bromsuccinimid, Thiophenboronsäure, Phenylboronsäure, o-Tolylboronsäure, o-Fluorboronsäure, Kaliumphosphat, Natriumcyanid, Tri-tert-butylphosphin, Palladium(II)acetat, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] bzw. von ALFA [4-Chlor-2-methyl-

phenylboronsäure] bezogen bzw. nach Literaturmethoden (4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol, 4,7-Dibrom-5,6-dimethyl-2,1,3-benzothiadiazol: K. Pilgram, M. Zupan, R. Skiles J. Heterocycl. Chem. 1970, 7, 629) dargestellt.

#### 1.1 Synthese von relevanten Vorstufen

##### Beispiel V1: Bis-4,7-(2'-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazol

Zur einer entgaste Mischung aus 52.92 g (180.0 mmol) 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol, 60.14 g (470.0 mmol) Thiophen-2-boronsäure, 149.02 g (702.0 mmol) K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 1000 ml Dioxan und 1000 ml Wasser wurden 13.52 g (11.7 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> gegeben. Nach Erhitzen der Mischung für 7 h auf 80 °C wurden 4.58 g (93.6 mmol) NaCN zugegeben. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die wässrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde zweimal mit H<sub>2</sub>O gewaschen und anschließend über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels und zweimaliger Umkristallisation des dunkelroten Feststoffs aus Dioxan wurde das Produkt in Form von roten Nadeln erhalten. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.8 % (HPLC) - betrug 43.28 g (144.1 mmol) (80.0 %).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): [ppm] = 8.11 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, 2H), 7.89 (s, 2H), 7.46 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, 2H), 7.21 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.7 Hz, 2H).

##### Beispiel V2: Bis-4,7-(5'-brom-2'-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazol

Eine Lösung von 7.72 g (25.7 mmol) Bis-4,7-(2'-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazol in 770 ml Chloroform wurden bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß mit 9.51 g (54.0 mmol) N-Bromsuccinimid versetzt. Die Mischung wurde 6 h gerührt, anschließend wurde auf 100 ml Volumen eingeeengt, mit 300 ml Ethanol versetzt, abgenutscht und dreimal mit 100 ml Ethanol gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum (70°C, 1 mbar) wurde der Rückstand dreimal aus DMF umkristallisiert. Das Produkt fiel in Form roter Kristalle an. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.8 % (HPLC) - betrug 10.31 g (22.5 mmol) (87.5 %).

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz): [ppm] = 8.17 (s, 2H), 7.95 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.2 Hz, 2H), 7.40 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.2 Hz, 2H).

**Beispiel V3: Bis-4,7-(4-chlor-2-methylphenyl)-5,6-dimethyl-****benzothiadiazol**

Eine gut gerührte, entgaste Suspension aus 91.13 g (283.0 mmol) 4,7-Dibrom-5,6-dimethyl-2,1,3-benzothiadiazol, 125.41 g (736.0 mmol) 4-Chlor-2-methylbenzoboronsäure und 300.19 g (2832.0 mmol) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in einem Gemisch aus 1800 ml Wasser und 1800 ml Dioxan wurde mit 809 mg (0.70 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> versetzt und anschließend 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde vom ausgefallenen Feststoff wurde abgesaugt, dieser wurde drei mal mit 300 ml Wasser und drei mal mit 300 ml Ethanol gewaschen. Nach Trocknen wurde der Feststoff zwei mal aus 150 ml Toluol und 260 ml Ethanol umkristallisiert. Das Produkt fiel in Form farbloser Kristalle an. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.6 % (HPLC) - betrug 98.57 g (238.4 mmol) (84.2 %).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): [ppm] = 7.28, 7.27 (2 x s, 2H), 7.19, 7.18 (2 x br. s, 2H),

7.06, 7.03 (2 x br. s, 2H), 2.23 (s, 6H), 1.99, 1.98 (2 x s, 6H).

**1.2 Synthese roter Emitter:**

**Beispiel R1: Bis-4,7-(5'-phenyl-2'-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazol**

Eine entgaste Mischung aus 4.53 g (10.0 mmol) Bis-4,7-(2'-brom-5'-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazol (Beispiel V2), 3.66 g (30.0 mmol) Benzolboronsäure, 8.92 g (42.0 mmol) K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und 1.16 g (1.0 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in 400 ml Dioxan und 400 ml Wasser wurde für 7 h auf 80°C erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Mischung mit 0.49 g (10.0 mmol) NaCN versetzt, nach 15 min. Rühren wurde die wäßrige Phase abgetrennt, die organische Phase wurde zweimal mit H<sub>2</sub>O gewaschen und anschließend über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und zweimaliger Umkristallisation aus DMF wurde das Produkt in Form von roten Nadeln erhalten. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.9 % (HPLC) - betrug 4.31 g (9.5 mmol) (95.2 %).

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz): [ppm] = 8.21 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.0 Hz, 2H), 8.18 (s, 2H), 7.82 (m, 2H), 7.69 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.0 Hz, 2H), 7.47 (m, 4H), 7.37 (m, 4H). Smp.: 229°C

**Beispiel R2: Bis-4,7-(5'(2-methylphenyl)-2'-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazol**

Durchführung analog zu Beispiel R1. Anstatt der Benzolboronsäure wurden 4.08 g (30.0 mmol) 2-Methylphenylboronsäure eingesetzt.

Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.9 % (HPLC) - betrug 4.37 g (9.1 mmol) (91.0 %).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): [ppm] = 8.15 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.0 Hz, 2H), 7.91 (s, 2H), 7.52 (m, 2H), 7.29 (m, 6H), 7.19 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.0 Hz, 2H), 2.53 (s, 6H). Smp.: 198°C

**Beispiel R3: Bis-4,7-(5'(2-fluorphenyl)-2'-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazol**

Durchführung analog zu Beispiel R1. Anstatt der Benzolboronsäure wurden 4.20 g (30.0 mmol) 2-Fluorphenylboronsäure eingesetzt.

Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.9 % (HPLC) - betrug 4.28 g (7.2 mmol) (72.0 %).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): [ppm] = 8.14 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.0 Hz, <sup>6</sup>J<sub>HF</sub> = 0.67 Hz, 2H), 7.92 (s, 2H), 7.72 (m, 2H), 7.59 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.0 Hz, <sup>5</sup>J<sub>HF</sub> = 1.34 Hz, 2H), 7.21 (m, 6H), Smp.: 193°C

**1.3 Synthese grüner Emitter:**

**Beispiel G6: Bis-4,7-(2-spiro-9,9'-bifluorenyl)-2,1,3-benzothiadiazol**

Durchführung analog zu Beispiel R1. Anstatt der Benzolboronsäure wurden 10.81 g (30.0 mmol) Spiro-9,9'-bifluoren-2-boronsäure eingesetzt.

Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.9 % (HPLC) - betrug 5.58 g (7.3 mmol) (73.0 %).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): [ppm] = 7.93 (s, 2H), 7.84 (m, 4H), 7.80 (m, 2H), 7.67 (m, 2H), 7.48 (m, 2H), 7.38 (m, 4H), 7.35 (m, 2H), 7.11 (m, 6H), 6.85 (m, 2H), 6.71 (m, 6H). Smp. > 350°C

**1.4 Synthese blauer Emitter:**

**Beispiel B1: Bis-4,7-(2-methylterphenyl)-5,6-dimethyl-2,1,3-benzothiadiazol**

Eine gut gerührte, entgaste Suspension aus 41.34 g (100.0 mmol) Bis-4,7-(4-chlor-2-methylphenyl)-5,6-dimethyl-2,1,3-benzothiadiazol, 55.51 g (280 mmol) Biphenyl-4-boronsäure und 136.84 g (420 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 1500 ml Dioxan wurde mit 243 mg (1.2 mmol) Tri-tert-butylphosphin und 225 mg (1.0 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und anschließend 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit 1500 ml Wasser versetzt und der ausgefallene Niederschlag wurde drei mal mit 300 ml Wasser und drei mal mit 300 ml Ethanol gewaschen. Nach Trocknen wurde

der Feststoff vier mal aus 300 ml Toluol und 100 ml Ethanol umkristallisiert. Das Produkt fiel in Form farbloser Kristalle an. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.9 % (HPLC) - betrug 53.14 g (81.9 mmol) (81.9 %).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): [ppm] = 7.88 (m, 4H), 7.69 (m, 4H), 7.61 (m, 4H), 7.47 (m, 4H), 7.37 (m, 2H), 7.26, 7.25 (2 x s, 2H), 7.14, 7.13 (2 x br. s, 2H), 7.09, 7.08 (2 x br. s, 2H), 2.22 (s, 6H), 1.97, 1.96 (2 x s, 6H). Smp.: 281°C

## 2. Herstellung und Charakterisierung von Organischen Elektrolumineszenz-

Vorrichtungen, die erfindungsgemäße Verbindungen enthalten

Die Herstellung von LEDs erfolgte nach dem im folgenden skizzierten allgemeinen Verfahren. Dieses mußte natürlich im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Schichtdickenvariation um optimale Effizienz bzw. Farbe zu erreichen) angepaßt werden.

### 2.1 Allgemeines Verfahren zur Herstellung von OLEDs

Nachdem man die ITO-beschichteten Substrate (z. B. Glasträger, PET-Folie) auf die richtige Größe zugeschnitten hat, werden sie in mehreren Reinigungsschritten im Ultraschallbad gereinigt (z.B. Seifenlösung, Millipore-Wasser, Isopropanol). Zur Trocknung werden sie mit einer N<sub>2</sub>-Pistole abgepustet und in einem Exsikkator gelagert. Vor der Bedampfung mit den organischen Schichten werden sie mit einem Ozon-Plasma-Gerät für ca. 20 Minuten behandelt. Es kann sich empfehlen, als erste organische Schicht eine polymere Lochinjektionsschicht zu verwenden. Dies ist in der Regel ein konjugiertes, leitfähiges Polymer, wie z. B. ein Polyanilinderivat (PANI) oder eine Polythiophenderivat (z. B. PEDOT, BAYTRON P<sup>TM</sup> von BAYER). Diese wird dann durch Spin-Coaten (Lackschleudern) aufgebracht.

Die organischen Schichten werden der Reihe nach durch Aufdampfen in einer Hochvakuum-Anlage aufgebracht. Dabei wird die Schichtdicke der jeweiligen Schicht und die Bedampfungsrate über einen Schwingquarz verfolgt bzw. eingestellt. Es können auch – wie oben beschrieben – einzelne Schichten aus mehr als einer Verbindung bestehen, d. h. in der Regel ein Wirtsmaterial (host) mit einem Gastmaterial (guest) dotiert sein. Dies wird durch Co-Verdampfung aus zwei bzw. mehreren Quellen erzielt.

Auf die organischen Schichten werden noch Elektroden aufgebracht. Dies geschieht in der Regel durch thermisches Verdampfen (Balzer BA360 bzw. Pfeiffer PL S 500). Anschließend wird die durchsichtige ITO-Elektrode als Anode und die Metallelektrode (z. B. Ca, Yb, Ba-Al) als Kathode kontaktiert und die Device-Parameter bestimmt.

### 2.2 Verfahren zur Herstellung von roten OLEDs

Beispiel 1: Rote OLED mit Emitttermaterial nach Beispiel R1

Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren, wurde eine rot emittierende OLED mit folgendem Aufbau erzeugt:

PEDOT 20 nm (aus Wasser aufgeschleudert; PEDOT bezogen von BAYER AG; Poly-[3,4-ethyldioxy-2,5-thiophen])

MTDATA 20 nm (aufgedampft; MTDATA bezogen von SynTec; Tris-4,4',4''-(3-methylphenyl-phenylamino)triphenylamin)

S-TAD 20 nm (aufgedampft; S-TAD hergestellt nach WO99/12888; 2,2',7,7'-Tetrakis(diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren)

AlQ<sub>3</sub> 30 nm (aufgedampft; AlQ<sub>3</sub> bezogen von SynTec;

Tris(chinoxalinato)aluminium(III)) und dotiert mit,

R1 10 Gew.-% (aufgedampft; Bis-4,7-(5'-phenyl-2'-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazol hergestellt nach Beispiel R1)

AlQ<sub>3</sub> 10 nm (aufgedampft; AlQ<sub>3</sub> bezogen von SynTec;

Tris(chinoxalinato)aluminium(III))

Ba 10 nm als Kathode

Ag 100 nm als Kathodenschutzschicht

Diese nicht optimierte OLED wurde standardmäßig charakterisiert, die gemessenen Kenndaten sind in den Abbildungen 1-3 wiedergegeben. Neben der Flachheit der Effizienzkurve, was bedeutet, dass auch bei sehr hohen Helligkeiten (z. B. 10000 Cd/m<sup>2</sup>) immer noch hohe Effizienzen erzielt werden ist die ausgezeichnete Lebensdauer dieser OLED von großem Vorteil.

## 2.3 Verfahren zur Herstellung von blauen OLEDs

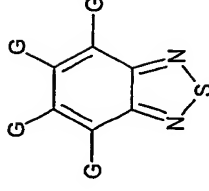
### Beispiel 2: Blaue OLED mit Emittermaterial nach Beispiel B1

Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren, wurde eine blau emittierende OLED mit folgendem Aufbau erzeugt:

PEDOT	20 nm (aus Wasser aufgeschleudert; PEDOT bezogen von BAYER, AG; Poly-[3,4-ethyldioxy-2,5-thiophen])
MTDATA	20 nm (aufgedampft; MTDATA bezogen von SynTec; Tris-4,4',4''-(3-methylphenyl-phenylamino)triphenylamin)
S-TAD	20 nm (aufgedampft; S-TAD hergestellt nach WO99/12888; 2,2',7,7'-Tetrakis(diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren)
S-DPVBi	30 nm (aufgedampft; S-DPVBi hergestellt nach H. Spreitzer, H. Schenk, J. Salbeck, F. Weissoertel, H. Riel, W. Ries. Proceedings of SPIE, 1999, Vol. 3797; 2,2',7,7'-Tetrakis(2,2'-diphenylvinyl)-spiro-9,9'-bifluoren) und dotiert mit 10 Gew.-% (aufgedampft; 5,6-Dimethyl-bis-4,7-(2,5-dimethylphenyl)-2,1,3-benzothiadiazol hergestellt nach Beispiel B1), dotiert in obige S-DPVBi-Schicht
AlQ <sub>3</sub>	10 nm (aufgedampft; AlQ <sub>3</sub> bezogen von SynTec; Tris(chinoxalinato)aluminium(III))
Ba	10 nm als Kathode
Ag	100 nm als Kathodenschutzschicht

Diese nicht optimierte OLED wurde standardmäßig charakterisiert, die gemessenen Kenndaten sind in den Abbildungen 4 und 5 wiedergegeben. Neben der Farbe ist ein enormer Vorteil dieser OLED ist die Flachheit der Effizienzkurve, was bedeutet, dass auch bei sehr hohen Helligkeiten (z. B. 10000 Cd/m<sup>2</sup>) immer noch sehr hohe Effizienzen erzielt werden. Dies ist v. a. für die Verwendung in Passiv-Matrix-getriebenen Displays von entscheidender Bedeutung.

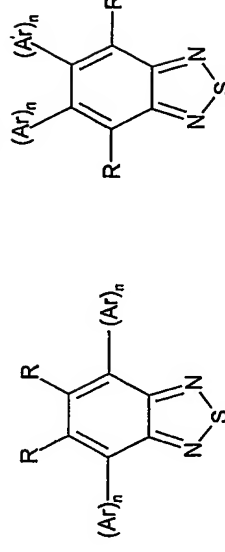
### 1. Verbindungen enthaltend mindestens eine Struktureinheit der Formel (I),



Formel (I)

dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe G Wasserstoff, Fluor und/oder einem organischen Rest entspricht, die Verbindungen der idealisierten Punktgruppe S<sub>6h</sub>, C<sub>6h</sub>, C<sub>nv</sub>, C<sub>nh</sub>, D<sub>nh</sub> oder D<sub>nd</sub> mit n = 2, 3, 4, 5 oder 6 angehören, die Molekülmassen im Bereich von 450 g/mol bis 5000 g/mol liegen, die Schmelzpunkte oberhalb einer Temperatur von 190°C liegen und mit der Maßgabe, dass kein Makrocyclus enthalten ist.

### 2. Verbindungen der Formel (II) und (III), gemäß Anspruch 1,



Formel (II)

Formel (III)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

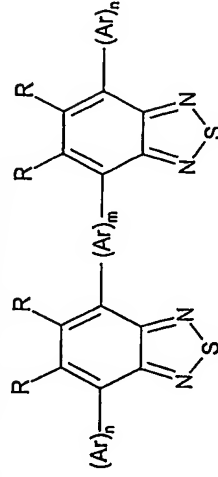
R ist gleich bei jedem Auftreten H, F, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, oder -CONR<sup>2</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;

Ar ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten.  
Heteroarylgruppe mit 3 bis 30 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können; sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen; ist gleich 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 6, besonders bevorzugt 1, 2 oder 3.

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>

n

### 3. Verbindungen der Formel (IV), gemäß Anspruch 1,



Formel (IV)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

R ist gleich bei jedem Auftreten H, F, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, oder -CONR<sup>2</sup> - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;

Ar ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten einer Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 3 bis 30 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können; sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen; ist gleich 0 bis 4, bevorzugt 1 oder 2;

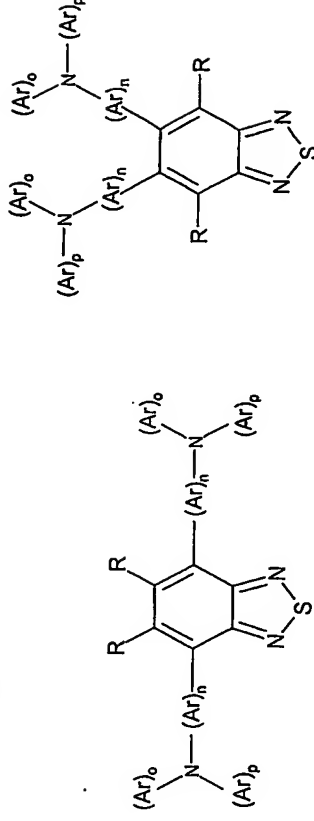
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>

m

n

ist gleich 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 6, besonders bevorzugt 1, 2 oder 3.

### 4. Verbindungen der Formel (V) und (VI), gemäß Anspruch 1,



Formel (V)

Formel (VI)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

R ist gleich bei jedem Auftreten H, F, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, oder -CONR<sup>2</sup> - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;

Ar

ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten einer Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 3 bis 30 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können; sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen; ist gleich 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 6, besonders bevorzugt 1, 2 oder 3;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>

n

o

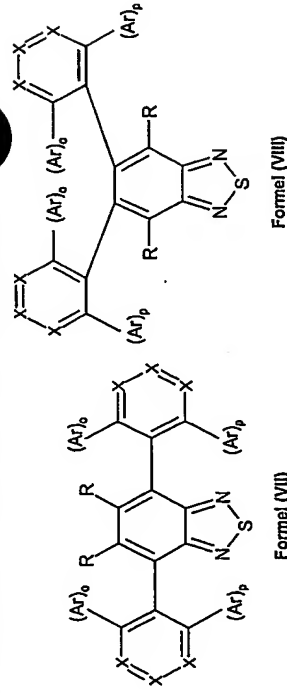
p

ist gleich 1 bis 3, bevorzugt 1;

ist gleich 1 bis 3, bevorzugt 1.



## 5. Verbindungen der Formel (VII) und (VIII), gemäß Anspruch 1,



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C(Ar), CR oder N;

R ist gleich bei jedem Auftreten H, F, CN, eine geradkettige oder

verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-

Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppendurch -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, oder -CONR<sup>2</sup>- ersetzt sein können und wobei

ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;

Ar ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten einer Aryl- oder

Heteroarylgruppe mit 3 bis 30 C-Atomen, die durch einen oder

mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei

mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den

beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres

mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

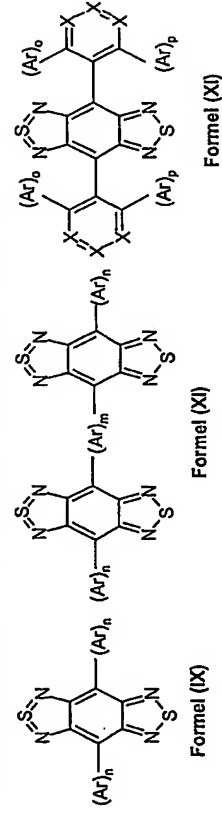
sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder

aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

o ist gleich 1 bis 3;

p ist gleich 1 bis 3.

## 6. Verbindungen der Formel (IX), (X) und (XI) gemäß Anspruch 1,



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C(Ar), CR oder N;

R ist gleich bei jedem Auftreten H, F, CN, eine geradkettige oder

verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-

Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppendurch -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, oder -CONR<sup>2</sup>- ersetzt sein können und wobei

ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;

Ar ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten einer Aryl- oder

Heteroarylgruppe mit 3 bis 30 C-Atomen, die durch einen oder

mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei

mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den

beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres

mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder

aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

m ist gleich 0 bis 4, bevorzugt 1 oder 2;

n ist gleich 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 6, besonders bevorzugt 1, 2 oder 3;

o ist gleich 1 bis 3;

p ist gleich 1 bis 3.

## 7. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch

gekennzeichnet, daß der Rest Ar für Benzol, Toluol, Xylol, Fluorbenzol,

Difluorbenzol, Biphenyl, 1,2- bzw. 1,3- bzw. 1,4-Terphenyl, Tetraphenyl, Naphthyl,

Fluoren, 9,9'-Spirofluoren, Phenanthren, Anthracen, 1,3,5-Triphenylbenzol, Pyren,

Perylen, Chrysen, Triptycen, [2,2]Paracyclophan, Pyridin, Pyridazin, 4,5-Benzo-

pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, 1,3,5-Triazin, Pyrrol, Indol, 1,2,5- bzw. 1,3,4-Oxadiazol

2,2'- bzw. 4,4'-Bipyridyl, Chinolin, Carbazol, 5,10H-Dihydro-phenazin, 10H-

Phenoxazin, Phenothiazin, Xanthen, 9-Acridin, Furan, Benzofuran, Thiophen oder

Benzothiofophen steht.

## 8. Verwendung der Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis

7 in organischen Elektrolumineszenz- und/oder Elektrophosphoreszenz-

Vorrichtungen.

9. Verwendung der Verbindungen gemäß einem oder mehreren Ansprüchen 1 bis 7 als Emissions-Schicht (EML), als Wirtsmaterial in Elektrolumineszenz- und/oder Elektrophosphoreszenz-Vorrichtungen, als Elektronentransport-Schichten (ETL) und/oder Lochblockierungsschichten (HBL).

5

10. Verwendung der Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 als Elektronentransportmaterial in der Elektrophotographie, als Elektronenakzeptor- bzw. -transportmaterial in photovoltaischen Vorrichtungen, wie organischen Photodetektoren oder organischen Solarzellen, als Ladungstransportmaterial in organischen ICs (organischen integrierten Schaltungen), als Ladungstransportmaterial und/oder Dotand in organischen Feldeffekt-Transistoren (OTFT), als Ladungstransportmaterial und/oder Dotand in organischen Dünnschichttransistoren und in organischen-Feststofflasern.

0

11. Elektronisches Bauteil enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1, 2, 3, 4, 5 und / oder 6.

5

## 2,1,3-Benzothiadiazole

5

Die vorliegende Erfindung beschreibt neuartige 2,1,3-Benzothiadiazol enthaltende Verbindungen. Derartige Verbindungen sind als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, einsetzbar.

10

Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden durch die Formeln (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X) und (XI) beschrieben.

Abbildung 1: Kenndaten der OLED nach Beispiel 1

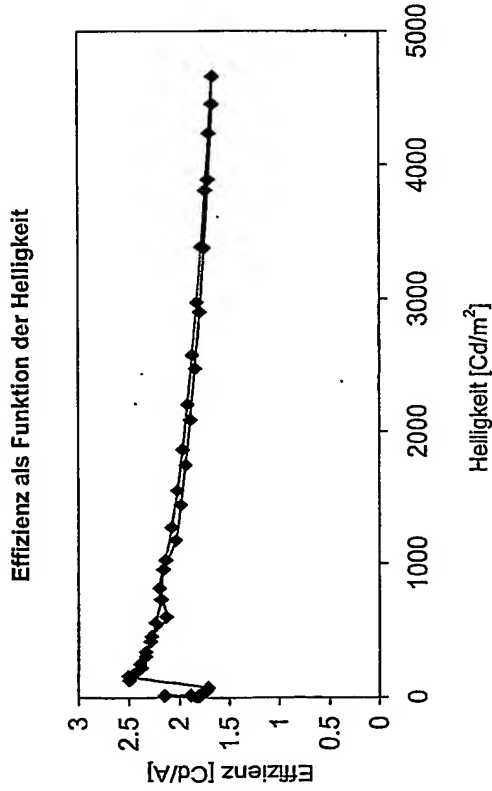


Abbildung 2: Kenndaten der OLED nach Beispiel 1

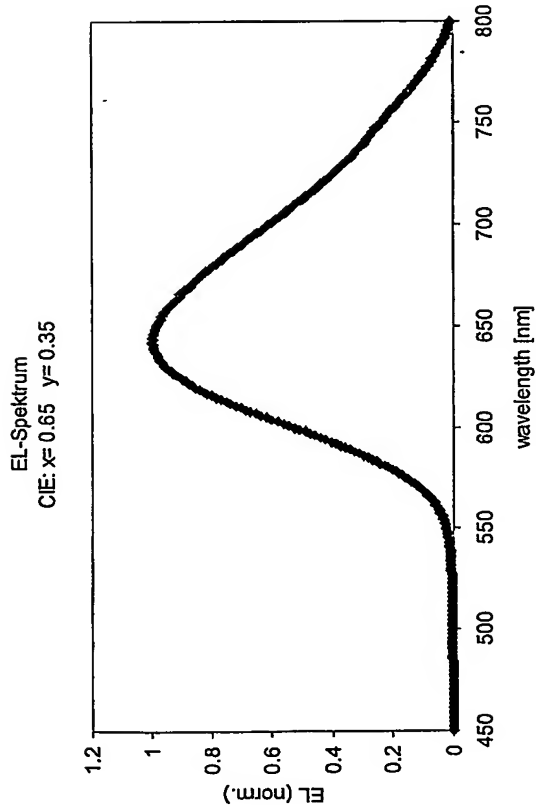


Abbildung 3: Kenndaten der OLED nach Beispiel 1

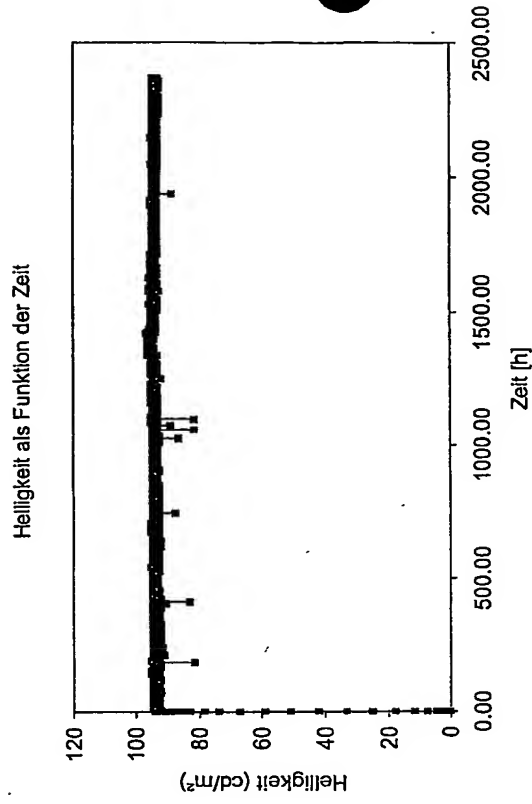
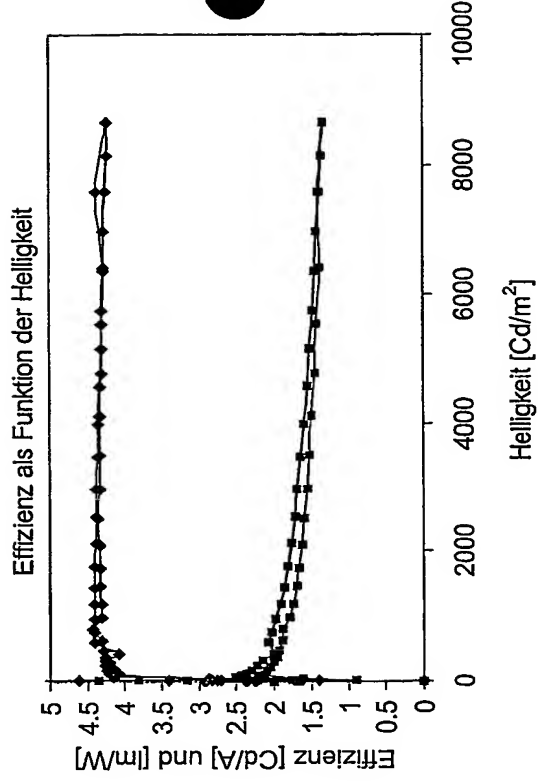


Abbildung 4: Kenndaten der OLED nach Beispiel 2



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**